

## 液液抽出後固液分離分析法

—DDTC-ナフタレン抽出による銅, ニッケル,  
ビスマスの吸光光度定量—

佐 竹 正 忠<sup>\*</sup>・山 岸 良 信<sup>\*</sup>・永 長 幸 雄<sup>\*</sup>

**Solid-liquid Separation after Liquid-liquid Extraction.**

**—Spectrophotometric Determination of Copper, Nickel and Bismuth  
after Extraction of Their Diethyldithiocarbamates with Molten  
Naphthalene.—**

Masatada SATAKE, Yoshinobu YAMAGISHI, Yukio NAGAOSA

(Received Oct. 14, 1975)

A procedure for the spectrophotometric determination of copper, nickel and bismuth by molten naphthalene extraction is described. Sodium diethyldithiocarbamate reacts with copper, nickel and bismuth ions to form insoluble chelates which are easily extracted with molten naphthalene. The mixture of their chelates and naphthalene is dissolved in dimethylformamide. The absorbance of the solution are measured against the reagent blank at the given wavelength and the trace amounts of copper, nickel and bismuth are determined spectrophotometrically under the optimum conditions. The other factors such as pH, amounts of reagent and naphthalene, stability were studied, and the molar absorptivity, sensitivity and coefficient of variation evaluated.

### 1. 緒 言

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) は各種金属イオンと反応して水に不溶性の錯体を生成する。この錯体を有機溶媒に抽出し分光光度法あるいは原子吸光光度法によって金属を定量する方法が確立され、広く応用されている。著者らはこれら金属錯体を高温でナフタレンに抽出する方法を試み、これについて種々検討した結果、普通の有機溶媒による抽出法

と同様に定量できることがわかったのでその結果について詳細に報告する。

### 2. 実 験

#### 2.1 試 薬

銅, ニッケル, ビスマス標準溶液は和光純薬製原子吸光分析用試薬 1000ppm を用い, これを適当に希釈して銅5ppm, ニッケル10ppm, ビスマス 20ppm の

\* Division of Applied Science

溶液を調製して使用した。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) 溶液は半井化学薬品特級試薬の DDTC 1 g をイオン交換水に溶解し、0.2% 水溶液として使用した。緩衝溶液は 1M アンモニア水と 1M 塩化アンモニウムおよび 1M 酢酸と 1M 酢酸ナトリウムを適当に混合し、種々の pH 値の緩衝溶液を調製した。ナフタレンは関東化学製試薬特級を用いた。

ジメチルホルムアミド (DMF) は和光純薬製試薬特級を用いた。

## 2.2 装 置

吸光度の測定には日立 124 型ダブルビーム分光光度計を使用し、光路長 10mm のガラスセルで測定した。

pH の測定は東亜電波 HM-9A 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

## 2.3 定 量 操 作

80ml 共栓付き三角フラスコ中に金属標準溶液を適当量とり、イオン交換水、緩衝溶液、DDTC を順次加え、全体積を約 30ml とし、よく混合する。次にこの混合溶液にナフタレン 2g を加え 90°C の水浴上でナフタレンを融解させたのち、きわめて小さいナフタレンの結晶が析出するまで激しく振とうする。数分間放冷した後、粒状のナフタレン結晶を汫過し、イオン交換水で洗浄後、汫紙にはさんでナフタレンに付着した水分をとり、別の汫紙上に広げて空気乾燥する。乾燥後ナフタレン混合物を 10ml のメスフラスコ中に移して DMF に溶解し、標線まで希釈する。この溶液の一部を光路 10mm ガラスセルに移し、金属を含まない試験溶液を対照として吸光度を測定し、金属を定量した。

## 3. 結 果

### 3.1 各種試薬ブランクの吸収曲線

0.5% ジメチルグリオキシム 0.5ml (pH 8.5), 0.2% DDTC 1ml (pH 6.0), 0.02%  $\alpha$ -ベンジルジオキシム 3ml (pH 9.7), 1%  $\alpha$ -フリルジオキシム 1ml (pH 8.0), 1% オキシム 1ml (pH 6.0), 1% 2-メチルオキシム 2ml (pH 8.3) を含む溶液約 30ml について、90°C の高温でナフタレン中に抽出させ、放冷固化してえられるナフタレン混合物を DMF に溶かした溶液の吸収曲線を求めた結果を Fig. 1 に示す。これより曲線(1)のジメチルグリオキシムは 340nm, 曲線(2)の DDTC と  $\alpha$ -ベンジルジオキシムは 350nm, 曲線(3)の  $\alpha$ -フリルジオキシムは 360nm, 曲線(4)のオキシムと 2-メチルオキシムは 370 nm 以下では吸光度は急激に増

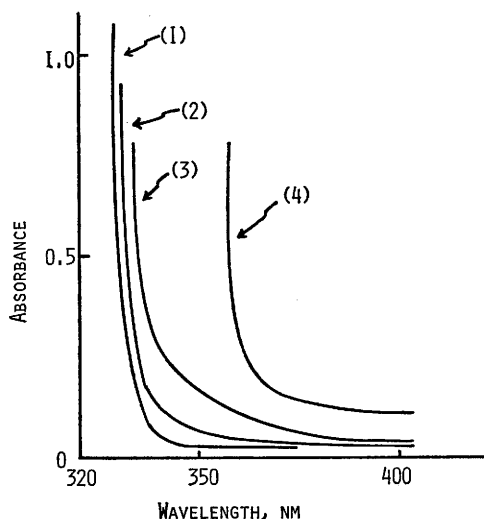


Fig. 1 Absorption spectra of reagents in naphthalene-DMF solution

(1) 0.5% dimethylglyoxime: 0.5ml; pH: 8.5 (2) 0.2% DDTC: 1.0ml; pH: 5.5, 0.02%  $\alpha$ -benzildioxime: 3.0ml; pH: 9.7 (3) 1%  $\alpha$ -furildioxime: 1.0ml; pH: 8.0 (4) 1% oxime: 1.0ml; pH: 6.0, 1% 2-methyloxime: 2.0ml; pH: 8.3 Reference: Water

加するが、これ以上の波長では吸収はほとんど認められなかった。

### 3.2 金属錯体の吸収曲線

銅 25 $\mu$ g, ニッケル 60 $\mu$ g, ビスマス 100 $\mu$ g を含む金属-DDTC 錯体を操作 2.3 に従って、ナフタレン中に抽出させ、DMF に溶かした溶液について試薬ブランクを対照として吸収曲線を求めた。その結果を Fig. 2 に示す。これより銅の場合には 435 nm, ビスマスの場合には 363nm, ニッケルの場合には 382nm 付近に吸収極大が現われる。試薬ブランクの場合には、金属錯体の波長領域においてはほとんど吸収はなく、約 0.015 であった。従って、本実験では測定波長として銅では 435nm, ビスマスでは 363nm, ニッケルでは 382nm を選んだ。

### 3.3 抽出時の pH の影響

銅 25 $\mu$ g, ニッケル 60 $\mu$ g, ビスマス 100 $\mu$ g についてそれぞれ pH を種々変化させ、2.3 の操作に従って金属錯体をナフタレン中に抽出させ、その汫液の pH (室温) と抽出後のナフタレン混合物を DMF に溶か

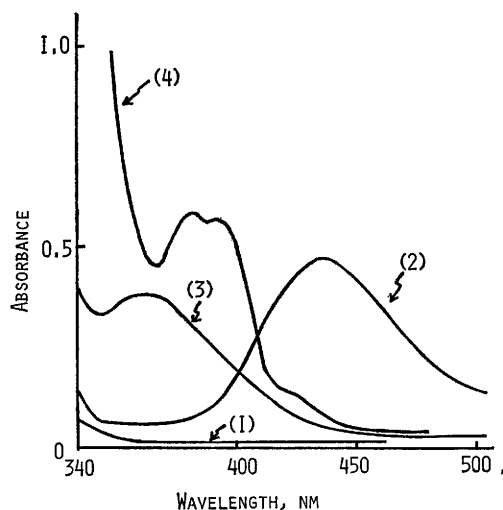


Fig. 2 Absorption spectra of DDTC and metal complexes in naphthalene-DMF solution

(1) 0.2% DDTC : 1.0ml ; pH:5.5 ; Reference: Water (2) Cu: 25 $\mu$ g ; 0.2% DDTC: 10ml ; pH:5.5 (3) Bi: 100 $\mu$ g ; 0.2% DDTC : 1.0ml ; pH : 8.0 (4) Ni: 60 $\mu$ g ; 0.2% DDTC : 1.0ml ; pH: 6.0

した溶液の吸光度との関係性を求めた結果を Fig. 3 に示す。これよりニッケルでは pH 4.0—9.0, 銅では pH 4.5—8.5, ビスマスでは pH 7.2—9.0 で一定の吸光度を示した。したがって, 本実験ではニッケル pH 6.0, 銅 pH 5.5, ビスマス pH 8.0 を抽出時の pH として選んだ。

### 3.4 試薬濃度の影響

銅 25  $\mu$ g, ニッケル 60  $\mu$ g, ビスマス 100  $\mu$ g について, 0.2% DDTC 溶液を 0.5 ~ 3.0 ml まで変化させ, 2.3 の操作に従ってそれら金属錯体をナフタレン中に抽出させ, 放冷固化してえられるナフタレン混合物を DMF に溶かした溶液について吸光度を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。これよりニッケルでは 0.4ml, 銅では 0.2ml, ビスマスでは 0.5ml 以上で吸光度は一定値を示すことがわかった。また, 金属を含まない試薬ブランクについて検討した結果, 吸光度は 0.015 で, きわめて小さく無視できることもわかった。

### 3.5 熟成時間の影響

2.3 の操作に従って, 銅 25  $\mu$ g, ニッケル 60  $\mu$ g, ビスマス

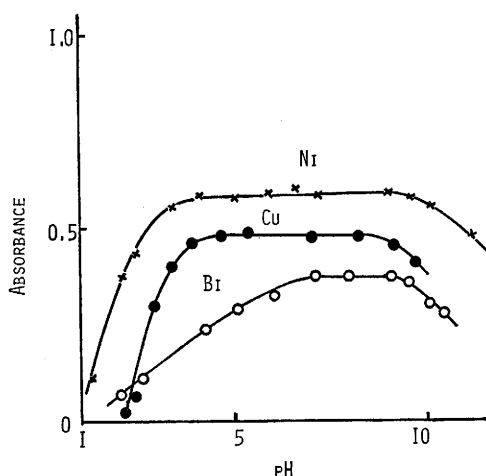


Fig. 3 Effect of pH on absorbance

○ Bi : 100 $\mu$ g ; Wavelength: 363nm  
● Cu: 25 $\mu$ g ; Wavelength: 435nm  
× Ni: 60 $\mu$ g ; Wavelength : 382nm  
Reference: Reagent blank

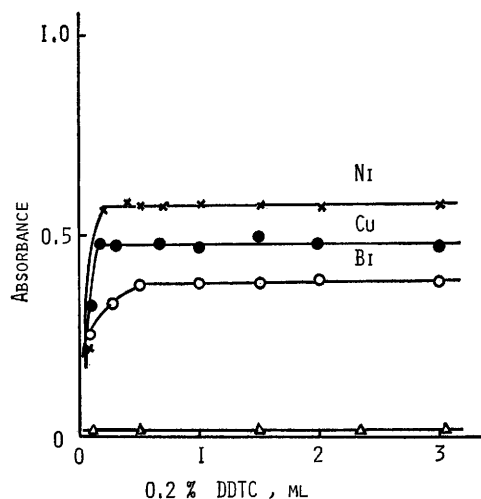


Fig. 4 Effect of reagent concentration on absorbance

△ Reagent blank vs. Water  
○ Bi: 100 $\mu$ g ; Naphthalene : 2.0g ; pH: 8.0 ● Cu: 25 $\mu$ g ; Naphthalene: 2.0g ; pH: 5.5 × Ni: 60 $\mu$ g ; Naphthalene: 2.0g ; pH: 6.0  
Reference: Reagent blank

ス 100  $\mu$ g について, それぞれ 0.2% DDTC 溶液 1.0ml を加えたのち, 約 70° C の湯浴上で熟成させたときの熟成時間と抽出後のナフタレン—DMF 溶液の吸光度との関係を Fig. 5 に示す。これより銅では熟成時間に関係なく一定の吸光度を示した。ニッケルでは熟成

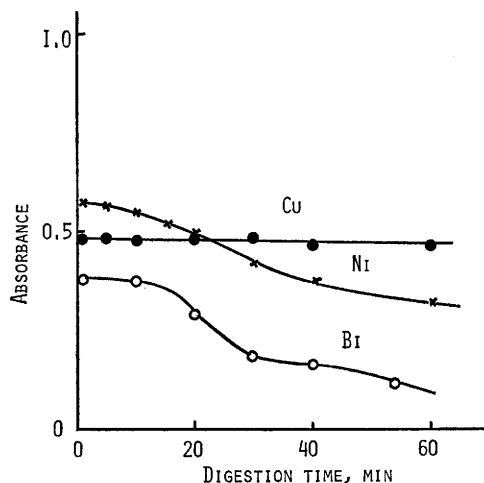


Fig. 5 Effect of digestion time on absorbance

○ Bi: 100 $\mu$ g; Wavelength: 363nm; pH: 8.0 ● Cu: 25  $\mu$ g; Wavelength: 435nm; pH: 5.5 × Ni: 60  $\mu$ g; Wavelength: 382 nm; pH: 6.0  
Reference: Reagent blank

時間が増加するにつれて吸光度は次第に減少する。ビスマスでは10分間で吸光度は一定値を示すが、10~20分ではかなり減少し、それ以上ではわずかながら減少することがわかった。したがって、本実験ではいずれの金属についても熟成せずに操作を行なった。

### 3.6 緩衝溶液の添加量の影響

銅 (25 $\mu$ g) では pH5.5 の酢酸緩衝溶液を0.5~4.0 ml, ニッケル (60 $\mu$ g) では pH 6.0 酢酸緩衝溶液を0.5~4.0ml, ビスマス (100 $\mu$ g) では pH8.0 のアンモニア緩衝溶液を0.5~4.0ml まで添加し、吸光度に及ぼす緩衝溶液の添加量の影響を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。これより銅, ニッケル, ビスマスのいずれの錯体についても緩衝溶液による影響はほとんど認められなかった。したがって、本実験では緩衝溶液の添加量を2.0ml とした。

### 3.7 ナフタレンの添加量の影響

銅25 $\mu$ g, ニッケル60 $\mu$ g, ビスマス 100  $\mu$ g を含む金属錯体を高温で水相よりナフタレン中に抽出する場合のナフタレンの添加量と抽出後のナフタレン—DMF 溶液の吸光度との関係を調べた結果を Fig. 7 に示す。これよりいずれの金属錯体についても0.5~2.5g のナフタレンの添加量に対して吸光度はほとんど

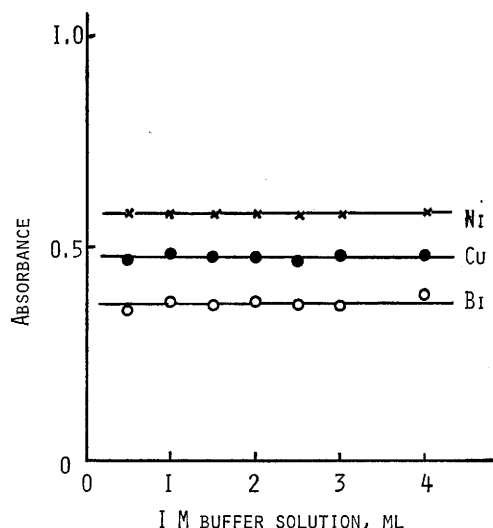


Fig. 6 Effect of addition of buffer solution on absorbance

○ Bi: 100  $\mu$ g; 0.2% DDTC: 1.0ml; pH: 8.0 ● Cu: 25 $\mu$ g; 0.2% DDTC: 10ml; pH: 5.5 × Ni: 60  $\mu$ g; 0.2% DDTC: 1.0 ml; pH: 6.0  
Reference: Reagent blank

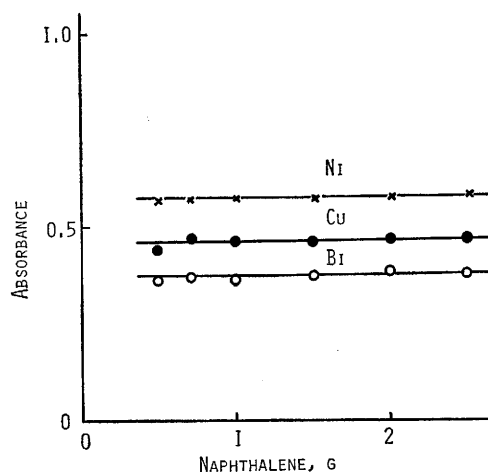


Fig. 7 Effect of amount of naphthalene on absorbance

○ Bi: 100 $\mu$ g; pH: 8.0; 0.2% DDTC: 1.0 ml ● Cu: 25 $\mu$ g; pH: 5.5; 0.2% DDTC: 1.0ml × Ni: 60 $\mu$ g; pH: 6.0; 0.2% DDTC: 1.0ml  
Reference: Reagent blank

ど変化しなかった。したがって、本実験では、いずれの金属錯体についてもナフタレン量を2.0g とした。

### 3.8 振とう時間の影響

銅、ニッケル、ビスマス錯体を水溶液中からナフタレン中に抽出する場合の振とう時間と吸光度の関係を調べた結果、ほとんど吸光度に変化は認められなかった。

### 3.10 検量線

以上の実験結果からえられた最適条件をもとにして検量線を作成したところ、水相中の金属量と抽出後のナフタレン—DMF溶液の吸光度との間には Fig. 8 に示す濃度範囲で直線関係が成立することがわかった。すなわち検量線の濃度範囲は銅 2.5~50 $\mu$ g、ニッケル

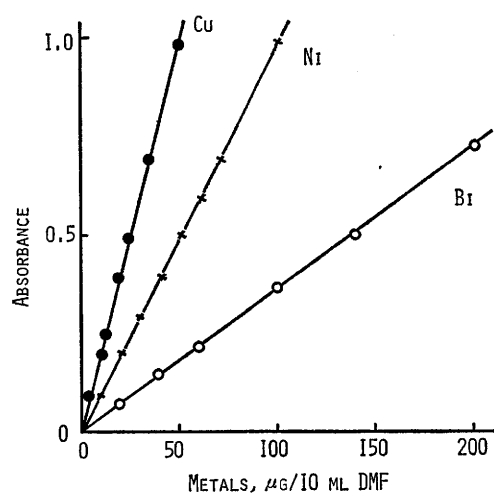


Fig. 8 Calibration curves for metals  
○ : Ni ; Wavelength : 363nm ; Naphthalene: 2.0g; pH: 8.0 ● : Cu; Wavelength: 435nm; Naphthalene: 2.0g; pH : 5.5 × : Bi ; Wavelength : 383nm ; Naphthalene : 2.0g ; pH : 6.0  
Reference : Reagent blank

5~100 $\mu$ g、ビスマス10~280 $\mu$ g、モル吸光係数は銅 $1.2 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、ニッケル $6.0 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、ビスマス $7.8 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、感度は銅0.0052  $\mu$ g/ $\text{cm}^2$ 、ニッケル0.0098  $\mu$ g/ $\text{cm}^2$ 、ビスマス0.027  $\mu$ g/ $\text{cm}^2$ であった。

### 3.11 標準偏差と変動係数

銅25 $\mu$ g、ニッケル60 $\mu$ g、ビスマス 100 $\mu$ g についてくり返し精度を求めたところ Table 1 に示すようになった。これよりいずれの金属についても1.0—1.5%程度の誤差で定量することができることがわかった。

Table 1 The accuracy of metals

| Metals | Average absorbance | Standard deviation   | Coefficient of Variation (%) |
|--------|--------------------|----------------------|------------------------------|
| Cu     | 0.482              | $6.5 \times 10^{-3}$ | 1.35                         |
| Ni     | 0.576              | $5.7 \times 10^{-3}$ | 0.99                         |
| Bi     | 0.360              | $5.3 \times 10^{-3}$ | 1.46                         |

Cu : 25  $\mu$ g, Ni : 60 $\mu$ g, Bi : 100 $\mu$ g

## 4. 結 語

DDTCは銅、ニッケル、ビスマスと反応して有色のキレートを生成する。これを融解したナフタレン中に定量的に抽出させ、放冷固化してえられるナフタレン混合物を DMF に溶かして吸光度法によって微量金属を定量するための諸条件を確立した。本法は高温で抽出が行なわれるため、平衡到達速度はきわめて大きく、したがって、これら錯体をかるく振とうするかまたは接触するだけでナフタレンに抽出されることがわかった。本法はいずれの金属についても1.0~1.5%程度の誤差範囲内で定量できる。